

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-005914

(43)Date of publication of application : 10.01.1989

(51)Int.Cl.

C01G 49/00

H01F 1/10

(21)Application number : 62-159720

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 29.06.1987

(72)Inventor : HANAWA KENZO

ITO KATSURA

SAKAI HIROSHI

IZAWA HIROZUMI

(54) PRODUCTION OF HEXAGONAL LAMELLATE BARIUM FERRITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain hexagonal lamellate barium ferrite which is superfine and sharp in particle size distribution and made monodispersive at low cost by mixing a soln. contg. ferric salt and barium salt with a soln. contg. hydroxide and carbonate of alkali metal at a specified ratio and recovering coprecipitated material and calcining it.

CONSTITUTION: An aq. soln. contg. ferric salt (e.g. ferric chloride) and barium salt (e.g. barium chloride) is mixed with an aq. soln. contg. hydroxide and carbonate of alkali metal (e.g. sodium) so that the molar ratio of carbonate on and barium ion is regulated to 1W2 and coprecipitated material is obtained. Then the alkaline suspension of the coprecipitated material is added with dilute acid and neutralized at pH8W10 and solid material is recovered. Thereafter the solid material is dried and calcined to produce hexagonal lamellate barium ferrite and the remaining salt is removed by washing it. Thereby hexagonal lamellate barium ferrite available as magnetic material for high-density recording is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(14)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭64-5914

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月10日

C 01 G 49/00
H 01 F 1/10

C-7202-4G
7354-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 六角板状バリウムフェライトの製造方法

⑯ 特 願 昭62-159720

⑰ 出 願 昭62(1987)6月29日

⑱ 発 明 者	塙 健 三	長野県塩尻市大字宗賀1	昭和電工株式会社微粉研究センター内
⑱ 発 明 者	伊 藤 桂	長野県塩尻市大字宗賀1	昭和電工株式会社微粉研究センター内
⑱ 発 明 者	酒 井 浩 志	長野県塩尻市大字宗賀1	昭和電工株式会社微粉研究センター内
⑱ 発 明 者	伊 沢 広 純	長野県塩尻市大字宗賀1	昭和電工株式会社微粉研究センター内
⑲ 出 願 人	昭和電工株式会社	東京都港区芝大門2丁目10番12号	
⑳ 代 理 人	弁理士 菊地 精一	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

六角板状バリウムフェライトの製造方法

2. 特許請求の範囲

第2鉄塩とバリウム塩とを含む溶液と、アルカリ金属の水酸化物と炭酸塩とを含む溶液とを、炭酸イオンとバリウムイオンとのモル比が1~2となるように混合して共沈物を得る工程と、得られた共沈物のアルカリ性懸濁液を希酸を加えてpH値が8~10の範囲になるまで中和して固形物を回収する工程と、該固形物を乾燥後焼成して六角板状バリウムフェライトを生成し、それを洗浄して残留する塩を除去する工程とからなることを特徴とする六角板状バリウムフェライトの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高密度記録用磁性材料として有用な六角板状バリウムフェライトの製造方法に係わるものである。

〔従来の技術〕

磁気記録の分野において、ビデオ、デジタルオーディオなどが出現するにしたがい高記録密度の要求が高まっている。現在の主流である面内磁気記録では、記録密度を大きくしようとすると、磁性層内の減磁界が増加するために、記録密度の向上には限界がある。したがって高密度記録用には垂直磁気記録が有望である。

垂直方向に磁化容易軸をもつ磁性層の作り方としては、スパッタリング法や蒸着法でCo-Crなどの薄膜を基盤の上につける方法と、バリウムフェライトの粉末を結合剤とともに塗布する方法がある。記録密度の点を見ると薄膜の方が有利であるが、塗布は現在主流の技術でありよりよく確立されているので、焼成型の方が実用化に近いといえる。

焼成型の垂直磁気記録はバリウムフェライト粒子、特に六角板状のバリウムフェライト粒子を用いて実現された。磁気記録用六角板状バリウムフェライト粒子の製造方法としては次の3つが知られている。

(1) 第2鉄塩とバリウム塩を含む水溶液にアルカリおよびアルカリ炭酸塩を攪拌しながら混入してpHが10以上で水酸化第2鉄と炭酸バリウムの共沈物を得、この共沈物を濾過し、完全に水洗、乾燥した後、800℃前後で熱処理してバリウムフェライト粒子を得る方法(共沈-焼成法; 特開昭58-80002号公報)。

(2) Fe^{3+} と Ba^{2+} を溶解あるいは共沈したpH値10以上のアルカリ溶液を、オートクレーブ中で通常100~374℃の温度に加熱して、バリウムフェライト前駆体(結晶性、磁気的特性が不完全なバリウムフェライト)を反応生成した後、洗浄、乾燥、焼成(通常800℃以上)してバリウムフェライト粒子を得る方法(水熱合成法; 例えば、M. Kiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49(1976), 1855, および特公昭60-12973号公報)。

(3) BaO , Fe_2O_3 などのバリウムフェライト構成成分原料と B_2O_3 などのガラス形成材料を混合し、溶融したものを急冷凝固した後熱処理してガラス物質中にバリウムフェライトを析出させ、マト

リックスを溶解してバリウムフェライト粒子を抽出し、水洗、乾燥する方法(ガラス結晶化法; 例えば、見城、井戸 日経ニューマテリアル、1986年4月28日号、52頁、および特開昭58-87904号公報)。

また、上記方法(1)の改良として、アルカリ性水溶液で水酸化第2鉄とバリウム塩の共沈物を形成した後、酸でpH値が8~8になるまで中和し、得られる固形物を乾燥し、700~1100℃で焼成して六角板状バリウムフェライト粒子を得る方法(特開昭60-81027号公報)が提案されている。

また、第2鉄塩とバリウム塩を含む水溶液にアルカリおよびアルカリ炭酸塩の水溶液を加えて共沈反応をさせるに際し、第2鉄塩とバリウム塩を含む水溶液とアルカリおよびアルカリ炭酸塩の水溶液との量比を等当量とすることにより、結晶粒径と粒度分布を調整する方法も提案されている(特開昭60-122727参照)。

(発明が解決しようとする問題点)

磁気記録材料としてBaフェライト粉末を使う場

合に特に重要なことは、粒径が0.01~0.2 μm の超微粉で粒度分布がシャープでしかも単分散であることである。ガラス結晶化法(3)はこの条件を比較的にクリアできるが、原料を溶融するために高温での熱処理が必要であり、しかも熱処理が2度必要であるなどのために、コストが高いという欠点がある。

共沈・加熱法(1)はプロセスが単純であり、コストは他の方法にくらべて格段と低くてよいが、単分散を達成するのがきわめて難しい。また共沈物の濾過性がきわめて悪く共沈物の洗浄などを改善する必要がある。

水熱合成法(2)は、共沈・加熱法(1)では焼成時に粒成長するので、これをオートクレーブ処理を利用して解消したものであるが、オートクレーブ処理は水熱合成法をかなりコスト高にし、しかも反応が複雑でコントロールが容易でないという問題がある。

共沈・加熱法において共沈後に中和反応を組込んだ前記改良方法では、共沈物の濾過をしないの

で、洗浄にかかる手間を大幅に短縮できる。ただし、水酸化第2鉄の粒径を制御できないので0.2 μm 以下で粒度分布幅がシャープで、飽和磁化の高いバリウムフェライト粉末を得るのは困難である。

本発明は、オートクレーブを使わずに共沈・加熱法で0.01~0.2 μm の粒径で均一に単分散し飽和磁化の高い六角板状のバリウムフェライト粉末をきわめて安価に作ることを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するための本発明により提供される手段は、第2鉄塩とバリウム塩を含む水溶液にアルカリおよびアルカリ炭酸塩の水溶液とを等当量加えて非晶質沈澱物を共沈させる工程と、得られた共沈物のアルカリ性懸濁液を酸でpH値が8~10の範囲内になるまで中和して固形物を回収する工程と、該固形物を焼成して六角板状バリウムフェライトを生成し、それを洗浄して不要物を除去する工程とからなることを特徴とする六角板

状バリウムフェライトの製造方法にある。

本発明の第1の特徴は、従来の共沈加熱法においては、第2鉄塩とバリウム塩を含む水溶液にアルカリおよびアルカリ炭酸塩の水溶液を加えて共沈反応をさせるに際し、炭酸イオン(CO_3^{2-})とバリウムイオン(Ba^{2+})との比を2.5以上として炭酸イオン過剰状態にしていたのに対し、本発明では $\text{CO}_3^{2-} / \text{Ba}^{2+} = 1 \sim 2$ 、好ましくは $\text{CO}_3^{2-} / \text{Ba}^{2+} \div 1$ とする点にある。

本発明で使用する第2鉄塩とバリウム塩としては、塩化物または硝酸塩が使用できる。焼成時の排ガス処理等を考えると塩化物が使い易い。

また、アルカリとしては、Na、K、Li、 NH_4 の水酸化物および炭酸塩を使用できる。

従来、塩とアルカリ量との比に注目して配合がおこなわれ、前記特開昭80-122727の例では同当量としている。しかしながら第2鉄塩とバリウム塩との割合についてはバリウムフェライトに見合う量であり、水酸化物と炭酸塩との適正割合は、特開昭58-80002にあるとおりの値が提唱されている。

う。

したがって、炭酸イオンの量は、バリウムイオンとほぼ等モル量が好ましく、多くてもせいぜい2倍にとどめるのが良い。

本発明では第2鉄塩、バリウム塩と共にCo、Ti、Ni、Mn、Cu、Zn、In、Ge、Nb、Zr、Snのうち、1種または2種以上のイオンを含む水溶液を使用しても良い。

このような元素を使用した場合はFeの一部を置換した形のいわゆる置換型バリウムフェライトが得られ、保磁力が低下するので磁気記録用として好適なものとなる。

本発明の第2の特徴は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とバリウム塩とを共沈させた後、中和工程を組み入れ、その後洗浄せずに乾燥し、それから焼成、洗浄という手順で六角板状バリウムフェライトを得ることである。共沈物の洗浄は従来の共沈加熱法の全工程の中で最も手間のかかるところであるが、本発明では過剰のアルカリを酸で中和して塩とするだけで洗浄せずにそのまま乾燥する。このような仕方

るのみで、Baイオンと炭酸イオンとの比については何もふれていない。

また、これら従来例による場合は、得られたバリウムフェライトの粒径もなお大きく、粒度分布もあまりシャープなものとは得られていない。

そこで発明者らは塩類とアルカリとの量比について詳細に検討した結果、炭酸イオンとバリウムイオンとの量比がバリウムフェライトの粒径に大きく影響していることを見出し本発明に至った。

すなわち従来一般に行われている方法では $\text{CO}_3^{2-} / \text{Ba}^{2+}$ は2.5以上であり、例えば特開昭80-81027実施例Aでは8.58、特開昭80-122727実施例1でも2.78である。このように炭酸イオンが過剰であると炭酸塩が残り、炭酸塩を残したまま焼成すると生成するバリウムフェライトの形状が悪くなり粒度分布が広がる。これをふせぐために共沈反応後に残った塩をすべて洗い流す必要が出てくるが、共沈物を洗浄するのは非常に手間がかかるし、塩をすべて洗い流した共沈物を焼成すると生成するバリウムフェライトはくっついてしま

洗浄工程を省く方法は従来の技術において述べたように特開昭80-81027号公報に見られる。しかしながら、この公報では、アルカリ中の水酸化物と炭酸塩との割合は規定されていない。

また、pH 8~9に調整するように記載されているが、pHが8未満になると BaCO_3 が部分的に析け出すので、組成がくずれてしまうという問題がある。

この中和は、塩酸を用いて行なうのが最も好ましい。塩酸を用いることによって生成する塩化ナトリウムが、焼成工程で生成する六角板状バリウムフェライト粒子の間にあって粒成長を防止する作用が見られるからである。塩酸塩以外の硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩等では500℃程度で分解するため焼成工程での上記分離剤としての作用が十分でないからである。もっとも、このような塩を用いても洗浄工程を省く効果は認められる。なお、上記分離剤として有効に作用する塩酸塩としては $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈澱を生成する際に塩化第2鉄を使えば、アルカリと反応して塩化物を生

成するのでこの塩化物も有効である。中和は懸濁液が pH 8~10、好ましくは pH 8~8 になるまで行なう。pH が 8 以下になると炭酸バリウムが溶け出し組成がずれる。また pH が大きすぎるとアルカリが多く残り、焼成時に六角板状フェライトの結晶化を阻害する。

中和後、濾過して回収した固形物は乾燥し、焼成して六角板状バリウムフェライト粉末を生成させる。乾燥は、スプレードライヤー、ドラムドライヤー、マイクロ波加熱乾燥器等公知の手段を利用したので良い。焼成は空气中 750~900℃程度で 0.5~10 時間程度行なう。焼成温度が約 750℃より低いとバリウムフェライトの合成反応が良好に進行せず、焼成温度が約 900℃より高いと単分散を得るのが難しい。

焼成後、六角板状バリウムフェライト粉末は塩化ナトリウム等と混合された状態になっているので、塩化ナトリウム等の不要物を洗浄して除去する。この洗浄操作は、従来法の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を含む共沈物からアルカリを洗浄する操作に比べると極めて

シャープである。また、このバリウムフェライト粉末の磁気特性を VSM (測定磁場 15 KOe) で測定したところ保磁力は $H_c = 8000 \text{ Oe}$ 、飽和磁化は $\sigma_s = 84 \text{ emu/g}$ であり、ラバーマグネット用としてもきわめて有用なものであった。

(実施例 2)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.128 mol および $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 0.014 mol を水 200 ml に溶解した。この溶液を NaOH 0.825 mol と Na_2CO_3 0.014 mol の混合溶液中に滴下した。さらに $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.015 mol、 TiCl_4 0.0105 mol を 100 ml ずつ溶解し、混合溶液中に別々に滴下し、50℃で 1 h 攪拌した。30 時間熟成させた後、5% HCl で pH 8 まで中和した。その溶液を濾過、乾燥し、850×1 h 焼成した。熱処理したバリウムフェライト粉末は、塩除去のため水で洗浄し、乾燥した。かくして得られたバリウムフェライト粉末は、1 個 1 個ばらばらで独立しており、形状も六角板状である。SEM で観察したところ、平均粒径 0.07 μm であった。VSM 測定では、(磁場 10 KOe) $\sigma_s = 57 \text{ emu/g}$

で容易である。

(実施例 1)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.15 mol と $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.014 mol とを 200 ml の蒸留水に溶解した水溶液を、 NaOH 0.825 mol と Na_2CO_3 0.014 mol を 200 ml の蒸留水に溶解したアルカリ溶液に攪拌しながら 50℃で滴下し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と BaCO_3 の共沈物のスラリーとした。このスラリーを 30 時間熟成させた後、5% HCl で pH 8 となるまで中和し、そのスラリーを濾過後、ケーキを乾燥した。この粉末を 800℃で 2 h 空气中で焼成し、その後水で洗浄して残留する塩を除去した後、乾燥して、バリウムフェライト粉末を得た。

得られた粉末の走査電子顕微鏡による写真を第 1 図に示す。図に見られるように、平均粒径は 0.10 μm の粒度分布が均一な六角板状バリウムフェライト粉末が得られた。この粉末の粒度分布をルーゼックス画像解析装置で測定した結果を第 2 図に曲線 A で示す。図に示すとおり本発明によるバリウムフェライト粉末の粒度分布はきわめ

$H_c = 645 \text{ Oe}$ であり、磁気記録用として有用なものであった。

(比較例)

実施例 1 で Na_2CO_3 0.014 mol から 0.058 mol にしたほかは実施例 1 と同じ方法で製造したところ、粒度分布が広く形状が悪い。粒度分布の測定結果を第 2 図に曲線 B で示す。磁気測定では $\sigma_s = 52 \text{ emu/g}$ 、 $H_c = 5400 \text{ Oe}$ であった。

(発明の効果)

本発明によれば、オートクレープを用いない単純な共沈・加熱法で、0.2 μm 以下の粒径で単分散し、粒度分布がシャープで飽和磁化の高い六角板状のバリウムフェライト粉末を製造でき、極めて安価に優れた六角板状バリウムフェライトを提供することが可能になる。また、共沈加熱法でありながら、面倒な共沈物の洗浄工程が省略でき、プロセスが簡略化される。

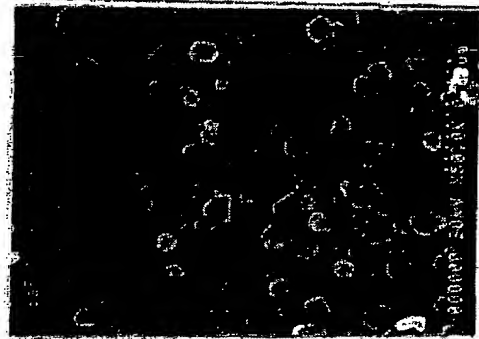
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例で作成した六角板状バリウムフェライト結晶粒子の構造を拡大す 5 万倍

の電子顕微鏡写真である。

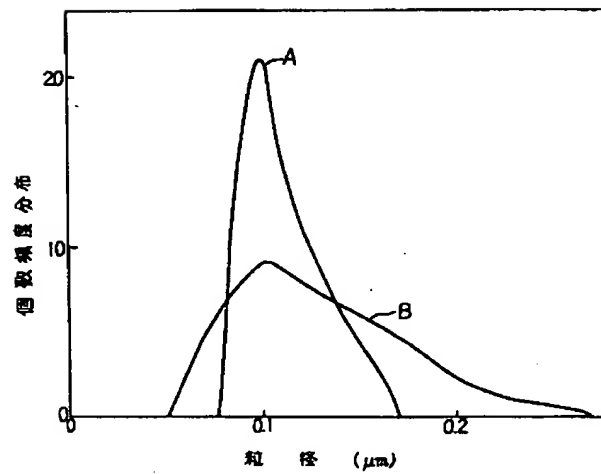
第2図はバリウムフェライトの粒度分布を示す図である。

第 1 図



特許出願人 昭和電工株式会社
代 理 人 弁理士 菊地 耕一
弁理士 矢口 平

第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.